

PCT/EP2004/000000 2003 DE 27 2

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

18.05.04

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 11 JUN 2004	
WIPO	PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung



Aktenzeichen: 103 23 617.1
Anmeldetag: 26. Mai 2003
Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH, 65929 Frankfurt/DE
Bezeichnung: Schmelzklebmassen
IPC: C 09 J, C 08 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 05. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Faust

Beschreibung

5 Schmelzklebmassen

Die Erfindung bezieht sich auf Schmelzklebmassen, enthaltend Polyolefinwachse, die mit Hilfe von Metallocenkatalysatoren hergestellt wurden.

- 10 Schmelzkleber sind lösemittelfreie Klebstoffe, die auf die zu verklebenden Substrate in heißem, schmelzflüssigem Zustand aufgetragen werden und die nach dem Erstarren ihre Klebewirkung entfalten. Sie werden aufgrund ihrer vielseitigen Vorteile in zunehmendem Umfang u.a. in der Verpackungs-, Möbel-, Textil- und Schuhindustrie als wirtschaftliche und umweltfreundliche Alternative zu
- 15 herkömmlichen, lösemittelbasierenden Klebstoffen eingesetzt. Bestandteile üblicher Schmelzkleber-Rezepturen sind polare oder unpolare Polymere - in der Regel Ethylen-Vinylacetat-Copolymere -, Harze sowie Wachse.

- 20 Die polaren oder unpolaren Polymeren dienen als Gerüstsubstanz; sie sorgen für den kohäsiven Zusammenhalt der Klebmasse und tragen gleichzeitig zur Adhäsion zum Substrat bei. Der Harzzusatz verbessert die Adhäsionswirkung und kann auf die verschiedenen Kleberkomponenten gegebenenfalls einen
- 25 verträglichkeitsvermittelnden Effekt ausüben. Wachse werden zur Modifizierung eingesetzt, können aber bei entsprechender Eignung auch als Gerüstsubstanz dienen. Sie regulieren wichtige physikalische Eigenschaften der Klebmassen wie etwa Härte, Schmelzviskosität und Erweichungspunkt und beeinflussen in ihrer Wirkung auf offene Zeit, Adhäsion, Kohäsion etc. entscheidend das anwendungstechnische Verhalten.

- 30 Als Wachse werden bisher makro- und mikrokristalline Paraffinwachse, Fischer-Tropsch-Wachse sowie Polyolefinwachse eingesetzt.

Polyolefinwachse können durch thermischen Abbau verzweigter hochpolymerer Polyolefin-Kunststoffe oder durch direkte Polymerisation von Olefinen hergestellt

werden. Als Polymerisationsverfahren kommen beispielsweise Hochdrucktechnologien in Frage, wobei die Olefine, in der Regel Ethylen, bei hohen Drucken und Temperaturen radikalisch zu verzweigten Wachsen umgesetzt werden, daneben Niederdruck- bzw. Zieglerverfahren, bei denen Ethylen und/oder höhere

5 1-Olefine mit Hilfe metallorganischer Katalysatoren bei vergleichsweise geringen Drucken und Temperaturen polymerisiert werden.

Als Variante des Niederdruckverfahrens ist in neuerer Zeit eine Arbeitsweise bekanntgeworden, bei der als metallorganische Katalysatoren

10 Metallocenverbindungen Verwendung finden. Letztere enthalten Titan-, Zirkonium- oder Hafniumatome als aktive Spezies und werden in der Regel in Kombination mit Cokatalysatoren, z.B. Organoaluminium- oder Borverbindungen, bevorzugt Aluminoxanverbindungen, eingesetzt. Die Polymerisation erfolgt bei Bedarf in Gegenwart von Wasserstoff als Molmassenregler. Metallocenverfahren zeichnen

15 sich dadurch aus, dass im Vergleich zur älteren Zieglertechnologie Wachse mit engerer Molmassenverteilung, gleichmäßigerem Comonomereinbau, niedrigeren Schmelzpunkten und höheren Katalysatorausbeuten erhalten werden können.

Überraschend wurde nun gefunden, dass sich mit Hilfe von Metallocenkatalysatoren

20 hergestellte Polyolefinwachse in besonders vorteilhafter Weise als Rezepturkomponente für Schmelzkleber eignen. Insbesondere ergab sich, dass Metallocenwachse enthaltende Schmelzkleber überragende Eigenschaften in Bezug auf die Klebkraft (Adhäsion zum Substrat) und die Kälteflexibilität aufweisen.

25 Gegenstand der Anmeldung sind daher Schmelzklebmassen, enthaltend Polyolefinwachse, wobei die Polyolefinwachse mit Hilfe von Metallocenkatalysatoren hergestellt wurden und einen Tropf- oder Erweichungspunkt Ring/Kugel zwischen 80 und 165°C und eine Schmelzviskosität, gemessen bei einer Temperatur 10°C oberhalb des Tropf- oder Erweichungspunktes, von maximal 40000 mPa.s

30 aufweisen.

Bevorzugt weisen die Polyolefinwachse einen Tropf- oder Erweichungspunkt Ring/Kugel zwischen 90 und 160°C und eine Schmelzviskosität, gemessen bei einer

Temperatur 10°C oberhalb des Tropf- oder Erweichungspunktes, von maximal 30000 mPa.s auf.

Hierbei wurden die Schmelzviskositäten nach DIN 53019 mit einem

- 5 Rotationsviskosimeter, die Tropfpunkte nach DIN 51801/2, die Erweichungspunkte/Ring Kugel nach DIN EN 1427 bestimmt.

Die Schmelzviskosität nach DIN 53019 wird wie folgt bestimmt:

- 10 Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich in einem Ringspalt zwischen zwei coaxialen Zylindern, von denen der eine mit konstanter Drehzahl rotiert (Rotor), der andere ruht (Stator). Ermittelt werden die Drehzahl und das Drehmoment, das nötig ist, um den Reibungswiderstand der Flüssigkeit im Ringspalt zu überwinden. Aus den geometrischen Abmessungen des Systems sowie den ermittelten Drehmoment- und Drehzahlwerten lassen sich die in der Flüssigkeit herrschende Schubspannung und das Geschwindigkeitsgefälle berechnen.
- 15

Die vorgenannte Norm beschreibt durch Festlegung bestimmter

- Geometrieverhältnisse ein Standardfließbild zur Messung des Fließverhaltens von newtonschen und nicht-newtonschen Flüssigkeiten in Rotationsviskosimetern mit coaxialen Zylindern.
- 20

Der Tropfpunkt charakterisiert die Schmelzbarkalt von festen Fetten, Schmierstoffen, Bitumina, usw. Als Tropfpunkt gilt der Temperaturpunkt, bei dem die auf die

- 25 Quecksilberkugel eines Thermometers - bzw. auf daran befestigte Nippel von Tropfpunkt-Bestimmungsgeräten (z.B. nach Ubbelohde) - aufgebrachte Prüfmasse unter ihrem Eigengewicht abtropft.

Nach DIN 51801/2 wird die mit einem Impfpunktgerät nach Ubbelohde folgendermaßen ausgeführt:

- 30 Auf den unteren Teil eines Thermometers ist eine zylindrische Hülse aus Metall gekittet, auf die eine zweite Metallhülse aufgeschraubt werden kann. Diese zweite Metallhülse hat seitlich eine kleine Öffnung zum Druckausgleich und im unteren Teil drei Sperrstifte, die vom unteren Rand der Hülse 7,5 mm entfernt sind. In die Hülse

passt ein zylindrischer, nach unten sich verjüngender Nippel aus einer Kupfer-Zink-Legierung (Messing) mit einem Kupfergehalt zwischen 58 und 63 Gew.-%.

Der obere Teil der Metallhülse muss so auf das Thermometer gekittet sein, dass bei fest aufgeschraubtem Unterteil der Unterrand des Thermometergefäßes mit dem

- 5 Unterrand der Metallhülse abschneidet. Die Sperrstifte in der Metallhülse gestatten, den Nippel so in die Hülse einzuführen, dass das Thermometergefäß überall gleich weit von den Wandungen des Nippels entfernt ist.

Die vorbereitete Probe wird in gießbarem Zustand in den auf der Platte stehenden Nippel so eingefüllt, dass ein Überschuss entsteht.

- 10 Der Nippel wird bei einer Temperatur, die ein Aufschieben eben noch ermöglicht, vorsichtig so auf die Halterung am Thermometer geschoben, dass das

Thermometergefäß die Nippelwand nicht berührt.

Das Thermometer mit dem Nippel wird durch einen in der Mitte durchbohrten und an einer Seite eingekerbten Stopfen in der Mitte des Reagenzglases befestigt. Der

- 15 Abstand zwischen Unterkante Nippel und Reagenzglas-Boden soll 25 mm betragen.

Das Reagenzglas wird bis zu zwei Drittel seiner Länge lotrecht in den Becher gehängt. Der Becher enthält Eiswasser als Badflüssigkeit. Dann wird das Tropfpunktgerät so erwärmt, dass von etwa 10°C unter dem erwarteten Tropfpunkt an die Temperatur gleichmäßig um 1°C je Minute steigt.

- 20 Bei zunehmender Temperatur erweicht die Probe allmählich. Man beobachtet, bei welcher Temperatur das aus dem Nippel ausfließende Bindemittel den Boden des Reagenzglases erreicht hat.

- 25 Der Erweichungspunkt Ring/Kugel nach DIN EN 1427 wird folgendermaßen bestimmt:

Zwei in geschulterte Ringe aus Kupfer-Zink-Legierung gegossene Bitumenschichten werden mit kontrollierter Temperaturänderung in einem Flüssigkeitsbad erwärmt.

Jede Schicht trägt eine Stahlkugel. Der Erweichungspunkt wird als arithmetischer Mittelwert der Temperaturen angegeben, bei denen die beiden Bitumenschichten

- 30 soweit erweicht sind, dass die vom Bitumen eingeschlossenen Kugeln die Messstrecke von $(25,0 \pm 0,4)$ mm zurückgelegt haben.

Der Erweichungspunkt ist somit die Temperatur, bei der das Material unter Norm-Prüfbedingungen eine bestimmte Konsistenz erreicht.

Bevorzugt weisen die Polyolefinwachse eine gewichtsmittlere Molmasse M_w zwischen 1000 und 30000 g/mol und eine zahlenmittlere Molmasse M_n zwischen 500 und 20000 g/mol auf.

- 5 Das Molmassengewichtsmittel M_w , das Molmassenzahlenmittel M_n und der resultierende Quotient M_w/M_n wurden durch Gelpermeationschromatographie bei 135°C in 1,2-Dichlorbenzol ermittelt.

Bevorzugt enthalten die Schmelzklebmassen als Polyolefinwachse

- 10 Copolymerwachse aus Propylen und 0,1 bis 30 Gew.-% Ethylen und/oder 0,1 bis 50 Gew.-% mindestens eines verzweigten oder unverzweigten 1-Alkens mit 4 bis 20 C-Atomen und mit einer Schmelzviskosität, gemessen bei einer Temperatur 10°C oberhalb des Tropf- bzw. Erweichungspunktes, zwischen 100 und 30000 mPa.s.

- 15 In einer anderen Ausführungsform enthalten die Schmelzklebmassen als Polyolefinwachse Propylenhomopolymerwachse mit einer Schmelzviskosität, gemessen bei einer Temperatur 10°C oberhalb des Tropf- bzw. Erweichungspunktes, zwischen 100 und 30000 mPa.s.

- 20 In einer weiteren Ausführungsform enthalten die Schmelzklebmassen als Polyolefinwachse Ethylenhomopolymerwachse.

- 25 Die Schmelzklebmassen können als Polyolefinwachse auch Copolymerwachse aus Ethylen und 0,1 bis 30 Gew.-% mindestens eines verzweigten oder unverzweigten 1-Alkens mit 3 bis 20 C-Atomen enthalten.

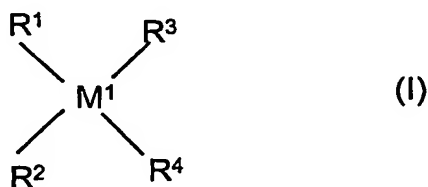
Die in den Schmelzklebmassen eingesetzten Olefin-Homo- und Copolymerwachse können polar modifiziert sein.

- 30 Die Schmelzklebmassen können zusätzlich Füllstoffe oder Hilfsstoffe wie Weichmacher, Pigmente und Antioxidantien enthalten.
Als Polyolefinwachse kommen Homopolymerisate des Ethylens oder höherer 1-Olefine oder deren Copolymerisate untereinander in Frage. Als 1-Olefine werden lineare oder verzweigte Olefine mit 3 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise 3 bis 6 C-

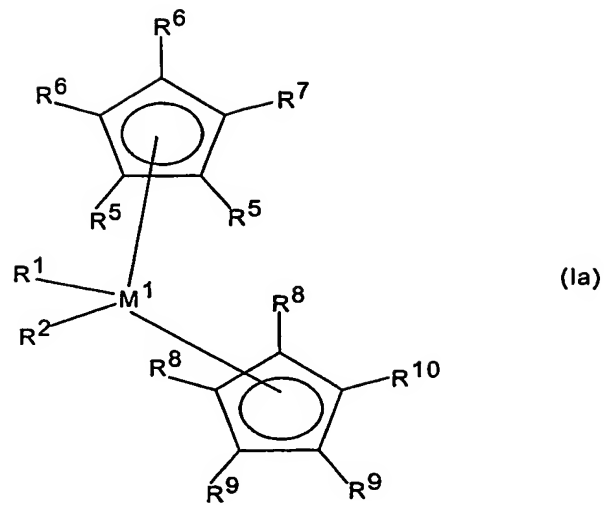
Atomen, eingesetzt. Diese Olefine können eine mit der olefinischen Doppelbindung in Konjugation stehende aromatische Substitution aufweisen. Beispiele hierfür sind Propen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen oder 1-Octadecen sowie Styrol. Bevorzugt sind Homopolymerisate des Ethylens oder Propens oder deren Copolymerisate untereinander. Die Copolymeren bestehen zu 70 bis 99,9, bevorzugt zu 80 bis 99 Gew.-% aus einer Olefinart.

Geeignet sind Olefin-Homo- und Copolymerwachse mit einer gewichtsmittleren Molmasse M_w zwischen 1000 und 30000 g/mol, bevorzugt zwischen 2000 und 20000 g/mol, einer zahlenmittleren Molmasse M_n zwischen 500 und 20000 g/mol, bevorzugt zwischen 1000 und 10000 g/mol, einem Tropf- bzw. Erweichungspunkt Ring/Kugel zwischen 90 und 165°C, bevorzugt zwischen 100 und 160°C und einer Schmelzviskosität, gemessen bei einer Temperatur 10°C oberhalb des Tropf- bzw. Erweichungspunktes, von maximal 40000 mPa.s, bevorzugt zwischen 100 und 20000 mPa.s.

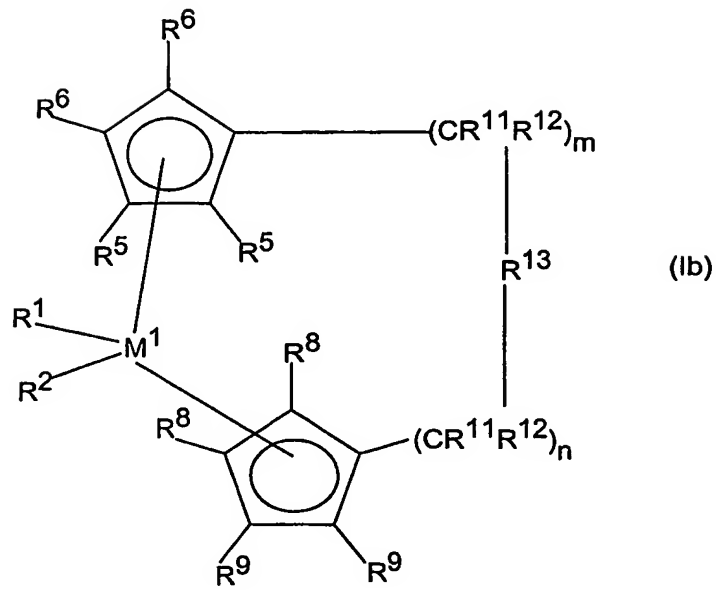
Für die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polyolefinwachse werden Metallocenverbindungen der Formel I eingesetzt.



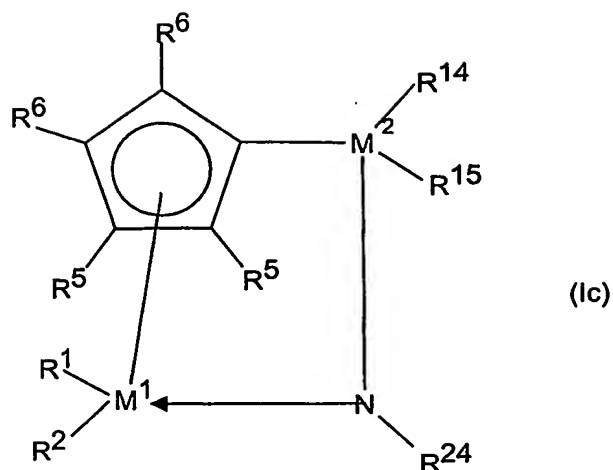
Diese Formel umfasst auch Verbindungen der Formel Ia,



der Formel Ib



5 und der Formel Ic



In den Formeln I, Ia und Ib ist M^1 ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems, beispielsweise Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, vorzugsweise Titan, Zirkonium, Hafnium.

R^1 und R^2 sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_{10} , vorzugsweise C_1-C_3 -Alkylgruppe, insbesondere Methyl, eine C_1-C_{10} , vorzugsweise C_1-C_3 -Alkoxygruppe, eine C_6-C_{10} , vorzugsweise C_6-C_8 -Arylgruppe, eine C_6-C_{10} , vorzugsweise C_6-C_8 -Aryloxygruppe, eine C_2-C_{10} , vorzugsweise C_2-C_4 -Alkenylgruppe, eine C_7-C_{40} , vorzugsweise C_7-C_{10} -Arylalkylgruppe, eine C_7-C_{40} , vorzugsweise C_7-C_{12} -Alkylarylgruppe, eine C_8-C_{40} , vorzugsweise C_8-C_{12} -Arylalkenylgruppe oder ein Halogen-, vorzugsweise Chloratom.

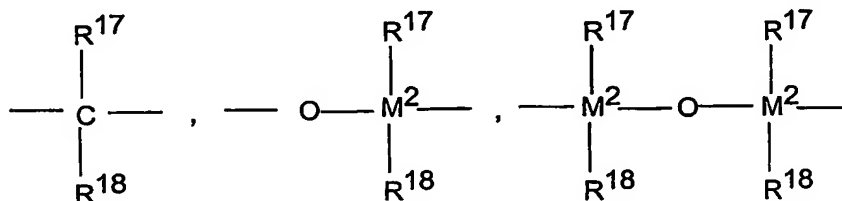
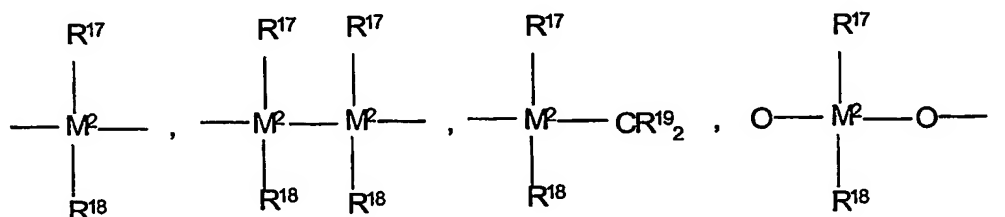
R^3 und R^4 sind gleich oder verschieden und bedeuten einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom M^1 eine Sandwichstruktur bilden kann. Bevorzugt sind R^3 und R^4 Cyclopentadienyl, Indenyl, Tetrahydroindenyl, Benzoindenyl oder Fluorenyl, wobei die Grundkörper noch zusätzliche Substituenten tragen oder miteinander verbrückt sein können. Außerdem kann einer der Reste R^3 und R^4 ein substituiertes Stickstoffatom sein, wobei R^{24} die Bedeutung von R^{17} hat und vorzugsweise Methyl, tert.-Butyl oder Cyclohexyl ist.

R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, vorzugsweise ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom,

eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylgruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkoxygruppe, einen -NR¹⁶₂-, -SR¹⁶-, -OSiR¹⁶₃-, -SiR¹⁶₃- oder -PR¹⁶₂-Rest, worin R¹⁶ eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkylgruppe oder C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe oder im Falle Si oder P

5 enthaltender Reste auch ein Halogenatom, vorzugsweise Chloratom ist oder je zwei benachbarte Reste R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ oder R¹⁰ bilden mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring. Besonders bevorzugte Liganden sind die substituierten Verbindungen der Grundkörper Cyclopentadienyl, Indenyl, Tetrahydroindenyl, Benzoindenyl oder Fluorenyl.

10

R¹³ ist

15

=BR¹⁷, =AlR¹⁷, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹⁷, =CO, =PR¹⁷ oder =P(O)R¹⁷, wobei R¹⁷, R¹⁸ und R¹⁹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein

20

Halogenatom, vorzugsweise ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, eine C₁-C₃₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl-, insbesondere Methylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkyl-, vorzugsweise CF₃-Gruppe, eine C₆-C₁₀-Fluoraryl-, vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkoxy-, insbesondere Methoxygruppe, eine C₂-C₁₀-,

25 vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₀-Aralkylgruppe, eine C₈-C₄₀-, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder eine

C₇-C₄₀, vorzugsweise C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe bedeuten, oder R¹⁷ und R¹⁸ oder R¹⁷ und R¹⁹ bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

5 M² ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium und Germanium. R¹³ ist vorzugsweise =CR¹⁷R¹⁸, =SiR¹⁷R¹⁸, =GeR¹⁷R¹⁸, -O-, -S-, =SO, =PR¹⁷ oder =P(O)R¹⁷.

10 R¹¹ und R¹² sind gleich oder verschieden und haben die für R¹⁷ genannte Bedeutung. m und n sind gleich oder verschieden und bedeuten null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1, wobei m plus n null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1 ist.

R¹⁴ und R¹⁵ haben die Bedeutung von R¹⁷ und R¹⁸.

Beispiele für geeignete Metallocene sind:

15

Bis(1,2,3-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(1,2,4-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(1,2-dimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

20

Bis(1-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(1-n-butyl-3-methyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(2-methyl-4,6-di-i-propyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(4-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,

25

Bis(5-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(alkylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(alkylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(indenyl)zirkoniumdichlorid,

30

Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(octadecylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

- Biscyclopentadienylzirkoniumdibenzyl,
 Biscyclopentadienylzirkoniumdimethyl,
 Bistetrahydroindenylzirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
 5 Dimethylsilyl-bis-1-(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-(2,4-dimethyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-4,5-benzoidenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-4-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-4-i-propylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 10 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyltetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-indenylzirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-indenylzirkoniumdimethyl,
 15 Dimethylsilyl-bis-1-tetrahydroindenylzirkoniumdichlorid,
 Diphenylmethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
 Diphenylsilyl-bis-1-indenylzirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-(2-methyl-4,5-benzoidenyl)zirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 20 Ethylen-bis-1-(2-methyl-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-(4,7-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-indenylzirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-tetrahydroindenylzirkoniumdichlorid,
 Indenyl-cyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid
 25 Isopropyliden(1-indenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Isopropyliden(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Phenylmethylsilyl-bis-1-(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 sowie jeweils die Alkyl- oder Aryl-Derivate dieser Metallocendichloride.
- 30 Zur Aktivierung der Einzentren-Katalysatorsysteme werden geeignete Cokatalysatoren eingesetzt. Geeignete Cokatalysatoren für Metallocene der Formel I sind aluminiumorganische Verbindungen, insbesondere Alumoxane oder auch aluminiumfreie Systeme wie $R^{20}_xNH_{4-x}BR^{21}_4$, $R^{20}_xPH_{4-x}BR^{21}_4$, $R^{20}_3CBR^{21}_4$ oder BR^{21}_3 . In diesen Formeln bedeutet x eine Zahl von 1 bis 4, die Reste R^{20} sind gleich oder

verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₁₈-Aryl oder zwei Reste R²⁰ bilden zusammen mit dem sie verbindenden Atom einen Ring, und die Reste R²¹ sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und stehen für C₆-C₁₈-Aryl, das durch Alkyl, Haloalkyl oder Fluor substituiert sein kann. Insbesondere steht R²⁰ für Ethyl, Propyl, Butyl oder Phenyl und R²¹ für Phenyl, Pentafluorphenyl, 3,5-Bis-trifluormethylphenyl, Mesityl, Xylyl oder TolyI.

Zusätzlich ist häufig eine dritte Komponente erforderlich, um einen Schutz von polaren Katalysator-Giften aufrecht zu erhalten. Hierzu sind aluminiumorganische Verbindung wie z.B. Triethylaluminium, Tributylaluminium und andere sowie Mischungen geeignet.

Je nach Verfahren können auch geträgerte Einzentren-Katalysatoren zur Verwendung kommen. Bevorzugt sind Katalysatorsysteme, bei welchen die Restgehalte von Trägermaterial und Cokatalysator eine Konzentration von 100 ppm im Produkt nicht überschreiten.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schmelzklebermassen können Polyolefin-Metallocenwachse in unveränderter oder in polar modifizierter Form eingesetzt werden. Polar modifizierte Wachse werden in bekannter Weise aus unpolaren Rohstoffen durch Oxidation mit sauerstoffhaltigen Gasen, beispielsweise Luft, oder durch Pfropfreaktion mit polaren Monomeren, beispielsweise Maleinsäure oder deren Derivaten enthalten. Die polare Modifizierung von Metallocen-Polyolefinwachsen durch Oxidation mit Luft ist beispielsweise in EP 0 890 583 A1, die Modifizierung durch Pfropfung beispielsweise in US-A-5,998,547 beschrieben.

Die Polyolefinwachse sind im Schmelzkleber mit einem Gewichtsanteil zwischen 0,1 und 100 % enthalten. Weitere mögliche Bestandteile sind, als Gerüstsubstanzen, unpolare oder polare Polymere wie z.B. Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, ataktische Poly- α -Olefine (APAO), Polyisobutylen, Styrol-Butadien-Styrol-Blockpolymere oder Styrol-Isopren-Styrol-Blockpolymere, für besonders hoch beanspruchte Verklebungen auch Polyamide oder Polyester. Als Harzkomponenten können z.B. Kolophoniumharze und deren Derivate oder Kohlenwasserstoffharze enthalten sein.

Die Schmelzklebmassen können zusätzlich Füllstoffe oder Hilfsstoffe wie Weichmacher, Pigmente und Antioxidantien enthalten.

Beispiele

5

Das Molmassengewichtsmittel M_w , das Molmassenzahlenmittel M_n und der resultierende Quotient M_w/M_n wurden durch Gelpermeationschromatographie bei 135°C in 1,2-Dichlorbenzol ermittelt. Die Schmelzviskositäten wurden nach DIN 53019 mit einem Rotationsviskosimeter, die Tropfpunkte nach DIN 51801/2, die Erweichungspunkte/Ring Kugel nach DIN EN 1427 bestimmt. Die Säurezahlen – im Falle von polar modifizierten Wachsen – wurden nach DIN 53402 bestimmt.

10

Die Verfahren nach DIN 53402 dienen zur Bestimmung der Säurezahl von Harzen, Ölen, Fetten, Fettsäuren und anderen technischen organischen Stoffen und Stoffgemischen. Die Säurezahl gibt dabei diejenige Menge Kaliumhydroxid in mg an, die unter den festgelegten Bedingungen erforderlich ist um 1 g der zu untersuchenden Probe zu neutralisieren.

15

Durchführung:

20

Die Probe wird auf 0,001 g in das Titriergefäß eingewogen und in 50 ml Lösemittelgemisch gelöst. Die Lösung wird gegebenenfalls auf Raumtemperatur abgekühlt und nach Zugabe von 2 bis 3 Tropfen Phenolphthalein-Lösung mit alkoholischer KOH rasch titriert, bis die auftretende Rotfärbung mindestens 10 g bestehen.

25

Die erfindungsgemäß eingesetzten, in Tabelle 1 aufgeführten Metallocen-Polyolefinwachse wurden nach dem in EP-A-0 571 882 angegebenen Verfahren hergestellt. Sie weisen alle eine gewichtsmittlere Molmasse M_w zwischen 1000 und 30000 g/mol und eine zahlenmittlere Molmasse M_n zwischen 500 und 20000 g/mol auf.

30

Tabelle 1: Eingesetzte Polyolefinwachse

	Produkttyp	Polymerisations- katalysator bzw. Verfahren	Tropfpun- kt °C	Säurezahl mg KOH/g	Viskosität mPa.s
Beispiel 1	Ethylen- Homopolymerwachs	Metallocen	125	-	60/140°C
Beispiel 2	Ethylen-/Propylen- Copolymerwachs	Metallocen	116	-	680/140°C
Beispiel 3	Propylen-Ethylen- Copolymerwachs	Metallocen	120	-	460/140°C
Beispiel 4	Oxidiertes Ethylen- Propylen- Copolymerwachs*	Metallocen	105	18	250/120°C
Beispiel 5	MSA-Pfropfprodukt aus Metallocen-Ethylen- Homopolymer aus Beispiel 1	-	121	11	110/140°C
Vergleichs- beispiel 1	Ethylen- Homopolymerwachs	Ziegler	125	-	200/140°C
Vergleichs- beispiel 2	Ethylen-/Propylen- Copolymerwachs	Ziegler	118	-	600/140°C
Vergleichs- beispiel 3	Propylen- Homopolymerwachs	Ziegler	158	-	710/170°C
Vergleichs- beispiel 4	Oxidiertes Ethylen- Propylen- Copolymerwachs**	Ziegler	108	18	250/120°C
Vergleichs- beispiel 5	MSA-Pfropfprodukt aus Ziegler-Ethylen- Homopolymerwachs aus Vergleichsbeispiel 1	-	122	9	610/140°C

*Mittels Luft oxidiertes Wachs aus Beispiel 2

5 **Mittels Luft oxidiertes Wachs aus Vergleich 2

Anwendungstechnische Prüfergebnisse

Unter Verwendung der in Tabelle 1 aufgeführten Wachse wurden

10 Schmelzklebermassen hergestellt. Hierzu wurden Mischungen aus

47,5 g [®]Elvax 220 (DuPont) (Schmelzviskosität 230 000 mPa.s/140°C),
 47,3 g [®]Resin 835 A (Abieta Chemie GmbH) und
 5,0 g des jeweiligen Prüfwachses sowie
 0,4 g [®]Hostanox O 10 (Clariant GmbH)

5 in einem Becherglas aufgeschmolzen und eine Stunde bei 180°C gerührt.

Mit den Mischungen wurden gemäss DIN 53281 Aluminiumfolien beschichtet und
 verklebt. Die Klebkraft wurde entsprechend DIN 53282 (Winkelschälversuch)
 bestimmt.

10

Die DIN 53282 legt die Vorbehandlung im Klebflächen von Proben aus
 Aluminiumlegierungen fest, der für die vergleichende Prüfung von Metallklebstoffen
 und Metallklebungen verwendet werden.

15

Die Klebeflächenvorbehandlung umfasst das Reinigen, Entfetten, chemische
 Behandeln, Spülen und Isolieren der Klebeflächen vor dem Klebstoffauftrag.
 Die Klebeflächen müssen mit organischen Lösungsmitteln (Dampfbad oder
 Tauchbad) oder mit anorganischen Entfettungsmitteln (in einem Kalt-, Warm- oder
 Elektrolysebad, beispielsweise mit gepufferter alkalischer Lösung) entfettet werden.
 Es soll möglichst sofort nach dem Vorbehandeln der Klebflächen geklebt werden.

20

Das Kleben wird in Vorrichtungen durchgeführt, die das Einhalten der
 vorgeschriebenen Abbindebedingungen (Temperatur, Anpressdruck, Zeit)
 sicherstellen. Die Temperatur muss in oder an der Klebeschicht gemessen werden.
 Der Anpressdruck auf die Klebefläche muss gleichmäßig verteilt sein, er kann
 mechanisch, hydraulisch oder mit Vakuum im Autoklaven aufgebracht werden.

25

30

Der Winkelschälversuch nach DIN 53282 dient zum Ermitteln des Widerstands von
 Metallklebungen gegen abschälende Kräfte. Der Versuch wird vorwiegend zum
 vergleichenden Beurteilen von Klebstoffen und Klebungen sowie zum Überwachen
 der Klebeflächenvorbehandlungen eingesetzt. Hierzu wird die T-förmige abgewinkelte
 geklebte Probe an ihren nicht geklebten Schenkeln durch eine Zugkraft mittels einer
 Zugprüfmaschine so lange beansprucht, bis die Klebschicht reißt und beide
 Probeflächen voneinander getrennt sind. Die dazu erforderliche Kraft wird bei
 gleichzeitiger Messung der Längenänderung zwischen den Einspannköpfen in einem
 Schälendiagramm registriert.

Zur Bestimmung der Kälteflexibilität wurden 250 x 10 mm große Prüfkörper hergestellt und über einen Dorn gebogen. Die Temperatur wurde in Schritten von 1° beginnend bei 0°C erniedrigt. Als Messgröße diente diejenige Temperatur, bei der der Prüfkörper bricht.

5

Tabelle 2: Eigenschaften der Rezepturmischungen/anwendungstechnische Ergebnisse

Eingesetztes Wachs	Erweichungspunkt R/K °C	Viskosität bei 180°C mPa.s	Klebkraft N/mm	Kälteflexibilität °C
Beispiel 1	91	1700	0,8	-5
Vergleichsbeispiel 1	82	3200	0,3	0
Beispiel 2	87	3300	1,2	-10
Vergleichsbeispiel 2	87	3500	0,8	0
Beispiel 3	73	3400	1,4	-15
Vergleichsbeispiel 3	101	5050	1,2	-5
Beispiel 4	84	2200	1,3	-10
Vergleichsbeispiel 4	85	2800	1,1	-10
Beispiel 5	76	4400	1,8	-20
Vergleichsbeispiel 5	78	5000	1,7	-10

10

Die mit Metalloccenwachs hergestellten Rezepturen weisen gegenüber den Vergleichsbeispielen generell höhere Klebkraften und überwiegend bessere Kälteflexibilitäten auf.

1. Schmelzklebmassen, enthaltend zwischen 0,1 und 100 Gew.-% Polyolefinwachse, wobei die Polyolefinwachse mit Hilfe von Metallocenkatalysatoren hergestellt wurden und einen Tropf- oder Erweichungspunkt Ring/Kugel zwischen 80 und 165°C und eine Schmelzviskosität, gemessen bei einer Temperatur 10°C oberhalb des Tropf- oder Erweichungspunktes, von maximal 40000 mPa.s aufweisen.
2. Schmelzklebmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyolefinwachse einen Tropf- oder Erweichungspunkt Ring/Kugel zwischen 90 und 160°C und eine Schmelzviskosität, gemessen bei einer Temperatur 10°C oberhalb des Tropf- oder Erweichungspunktes, von maximal 30000 mPa.s aufweisen.
3. Schmelzklebmassen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyolefinwachse eine gewichtsmittlere Molmasse M_w zwischen 1000 und 30000 g/mol und eine zahlenmittlere Molmasse M_n zwischen 500 und 20000 g/mol aufweisen.
4. Schmelzklebmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend als Polyolefinwachse Copolymerwachse aus Propylen und 0,1 bis 30 Gew.-% Ethylen und/oder 0,1 bis 50 Gew.-% mindestens eines verzweigten oder unverzweigten 1-Alkens mit 4 bis 20 C-Atomen und mit einer Schmelzviskosität, gemessen bei einer Temperatur 10°C oberhalb des Tropf- bzw. Erweichungspunktes, zwischen 100 und 30000 mPa.s.
5. Schmelzklebmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend als Polyolefinwachse Propylenhomopolymerwachse mit einer Schmelzviskosität, gemessen bei einer Temperatur 10°C oberhalb des Tropf- bzw. Erweichungspunktes, zwischen 100 und 30000 mPa.s.
6. Schmelzklebmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend als Polyolefinwachse Ethylenhomopolymerwachse.

7. Schmelzklebmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend als Polyolefinwachse Copolymerwachse aus Ethylen und 0,1 bis 30 Gew.-% mindestens eines verzweigten oder unverzweigten 1-Alkens mit 3 bis 20 C-Atomen.

5

8. Schmelzklebmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Olefin-Homo- und Copolymerwachse polar modifiziert sind.

10

9. Schmelzklebmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin Füllstoffe oder Hilfsstoffe wie Weichmacher, Pigmente und Antioxidantien enthalten.



Schmelzklebmassen

- 5 Die Erfindung betrifft Schmelzklebmassen, enthaltend Polyolefinwachse, wobei die Polyolefinwachse mit Hilfe von Metallocenkatalysatoren hergestellt wurden und einen Tropf- oder Erweichungspunkt Ring/Kugel zwischen 80 und 165°C und eine Schmelzviskosität, gemessen bei einer Temperatur 10°C oberhalb des Tropf- oder Erweichungspunktes, von maximal 40000 mPa.s aufweisen.